

03500.017974



IFW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
	:	Examiner: Unassigned
TOSHIMITSU KARIYA)	
	:	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 10/807,304)	
	:	
Filed: March 24, 2004)	
	:	
For: STACKED PHOTOVOLTAIC)	
ELEMENT AND CURRENT	:	
BALANCE ADJUSTMENT)	
METHOD	:	June 1, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

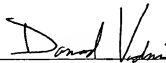
Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2003-085879, filed March 26, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Damond Vadnais", is written over a horizontal line.

Attorney for Applicant
Damond E. Vadnais
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200
DEV/vc

DC_MAIN 167298v1

03500.017974
Appn. No. 10/807,304 CF017974
Filed: March 24, 2004
Applicant: Toshimitsu Kariya US
/nd

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 7 9
Application Number:

[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 8 7 9]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 253745

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 積層型光起電力素子および電流バランス調整方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 狩谷 俊光

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型光起電力素子および電流バランス調整方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に金属層、下部透明導電層、非単結晶シリコンからなる第 1 の n 層、微結晶シリコンからなる第 1 の i 層、非単結晶シリコンからなる第 1 の p 層、非単結晶シリコンからなる第 2 の n 層、微結晶シリコンからなる第 2 の i 層、非単結晶シリコンからなる第 2 の p 層を順次積層した構造を含む積層型光起電力素子において、第 1 の i 層、第 2 の i 層はリン (P) を含有し、第 1 の i 層中のシリコンに対するリンの含有比率を R_1 、第 2 の i 層中のシリコンに対するリンの含有比率を R_2 としたとき、

$$R_2 < R_1$$

であることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の積層型光起電力素子において、第 2 の p 層に接して、非単結晶シリコンからなる第 3 の n 層、非晶質シリコンからなる第 3 の i 層、非単結晶シリコンからなる第 3 の p 層、ITO からなる上部透明導電層を順次積層したことを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の積層型光起電力素子において、含有比率 R_1 、 R_2 の関係が、

$$0.1 \text{ ppm} < R_2 < R_1 < 4 \text{ ppm}$$

であることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 4】 非単結晶シリコンからなる第 1 の n 層、微結晶シリコンからなる第 1 の i 層、非単結晶シリコンからなる第 1 の p 層、非単結晶シリコンからなる第 2 の n 層、微結晶シリコンからなる第 2 の i 層、非単結晶シリコンからなる第 2 の p 層を順次積層した構造を含む積層型光起電力素子の電流バランス調整法において、第 1 の i 層、第 2 の i 層に分光感度調整原子を含有させ、その含有量を調整することによって電流バランスを調整することを特徴とする積層型光起電力素子の電流バランス調整方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の積層型光起電力素子の電流バランス調整法において、分光感度調整原子がリン (P) であることを特徴とする積層型光起

電力素子の電流バランス調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、光起電力素子、特に太陽電池に関するものである。特に微結晶シリコン ($\mu c-Si:H$) 薄膜の i 層を用いた $p-i-n$ 接合を2つ以上有する積層型太陽電池において、その変換効率と歩留まりの向上に関するものである。さらに微結晶シリコン薄膜の i 層を用いた積層型太陽電池において、各コンポーネントセルの電流バランス調整方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、光起電力素子の一つであるシリコン系非単結晶半導体を用いた薄膜太陽電池は、単結晶及び多結晶半導体を用いた太陽電池と比較して、ガラスや金属シート等の比較的安価な基板上に大面積に形成可能、及び膜厚が薄くて済むため低コスト化及び大面積化が可能という長所をもち、太陽光発電の普及という観点から注目されている。

【0003】

ところで、薄膜太陽電池は、その変換効率が結晶シリコン太陽電池に比べて低く、光劣化があるため、これまで本格的に使用されてなかった。そこで、薄膜太陽電池の性能を改善する試みが行われている。

【0004】

その一つとして、長波長の吸収係数が非晶質シリコンに対して大きい材料を太陽電池の i 層として利用しようとする研究が盛んに行われている。例えば、 $\mu c-Si:H$ は $a-SiGe:H$ のような非晶質シリコン系薄膜特有の光劣化がほとんどなく、さらにゲルマンガス (GeH_4) のような高価な原料ガスを使用する必要がない。さらに、 $\mu c-Si:H$ 薄膜は $a-SiGe:H$ 薄膜ほどの吸収係数は持たないものの、 i 層の膜厚を $2\mu m$ 以上とすることで $a-SiGe:H$ シングルセル以上の短絡電流 (J_{sc}) を得ることができる。

【0005】

その報告の例として、非特許文献1においては、110MHzの周波数を用いたVHFプラズマCVD法により $\mu\text{c-Si:H}$ からなるi層を作製したもので、pin接合を一つ持つシングルセルにおいて変換効率7.7%を達成している。そしてこのシングルセルには光劣化がないという大きな長所がある。さらに非晶質シリコン系薄膜(a-Si:H)をi層とする別のpin接合を積層させてスタックセル(ダブルセル)を作製し、変換効率13.1%を達成している。

【0006】

また、非特許文献2においてはpoly-Siと $\mu\text{c-Si}$ のpin接合を有するシングルセルで9.8%の変換効率を達成している。このセルのi層の膜厚は3.5 μm とpoly-Siシングルセルとしては薄いながらも短絡電流(Jsc)が26(mA/cm²)とかなり大きいものである。さらに非晶質シリコン系薄膜(a-Si:H)をi層とする別のpin接合を積層させてスタックセル(ダブルセル)を作製し、変換効率12.8%を達成している。

【0007】

さらに、非特許文献3においてはpin接合を3つ有し、そのi層がa-Si:H薄膜/ $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜/ $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜というスタックセル(トリプルセル)において光劣化後変換効率11.5%を得ている。

【0008】

特許文献1には $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層にわずかに荷電子制御剤を混入し、弱いn型、弱いp型にすることが開示されている。

【0009】

特許文献2には $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層に1ppm以上のリンを混入させることが開示されている。

【0010】

特許文献3には $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のからなる $p^+n^-n^+$ 接合の光起電力素子において、 n^- 層を形成するために原料ガスにリン含有ガスを10ppmから1000ppm程度、添加することが開示されている。

【0011】

特許文献4には $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層を用いたボトムセル、ミドルセル、

a-Si:H 薄膜の i 層を用いたトップセルからなる光起電力素子が開示されている。

【0012】

また、基板表面形状の制御によって光の反射率を高めることにより、薄膜半導体層で吸収されなかった太陽光を、再び薄膜半導体層に戻し入射光を有効に利用するための裏面反射層を形成することは良く知られている。例えば、薄膜半導体層の表面から太陽光を入射させる場合、基板上に銀 (Ag)、アルミニウム (Al) 等反射率の高い金属からなる金属層を形成し、その上に、適度な表面凹凸形状を持ちかつ ZnO、SnO₂ 等からなる透明導電層を形成し、その上に光起電力層を形成することで、内部光閉じ込め効果が発揮され、短絡光電流を向上できる。例えば、特許文献 5 に開示されているように、スパッタ法と電解析出法（電析法）を組み合わせることで ZnO からなる透明導電層を形成する方法がある。

【0013】

【特許文献 1】

特開平 11-251610 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-310495 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-317538 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-243218 号公報

【特許文献 5】

特開 2000-22189 号公報

【非特許文献 1】

MRS Symposium Proceeding Vol. 420
Amorphous Silicon Technology 1996 p
3-p13, "On the Way Towards High Efficiency Thin-Film Silicon Solar Cells
by the Micromorph Concept", J. Meier a

t. al.

【非特許文献2】

Japan Journal of Applied Physics Vol. 36 (1997) pp. L569-L572 Part 2, No. 5A, "Optical Confinement Effect for below $5\mu\text{m}$ Thick Film Poly-Si Solar Cell on Glass Substrate", Kenji Yamamoto et al., Kaneka Corporation

【非特許文献3】

26th Photovoltaic Specialists Conference 1997, "Thin film poly-Si solar cell with Star Structure on glass substrate fabricate at low temperature", Kenji Yamamoto, Masashi Yoshimi et al.

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層を用いた光起電力素子（単に「セル」と称する。）は短絡電流が $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上とれるものがあり、 a-SiGe:H 薄膜のi層を用いたセルでは達成できない性能を有している。さらに a-SiGe:H 薄膜のi層を用いたセルでは光劣化が大きいという問題があったが、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層を用いたセルでは光劣化がないものもある。また a-SiGe:H 薄膜のi層を用いたセルでは GeH_4 などの高価なガスを使用するが、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層を用いたセルでは高価な原料ガスを使用する必要がない等の有利な点がある。

【0015】

しかし $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層を用いた光起電力素子においてもpin接合をひとつしか持たないシングルセルでは変換効率は10%程度と低く問題であった。本発明者は光入射側のトップセルに a-Si:H 薄膜のi層を、裏面側のボ

トムセルに $\mu c-Si:H$ 薄膜の*i*層を用いたスタックセル（ダブルセル）を作製し、各コンポーネントセルの電流バランス調整を行った。その結果、初期変換効率は12%と高かった。

【0016】

しかしながら、上記のようなダブルセルでは光劣化が大きく問題であった。光劣化が大きい原因は電流バランス調整を行った結果、トップセルの*i*層の膜厚が400nmと厚くなったためであることが分かった。そこで本発明者は光入射側から $a-Si:H$ 薄膜の*i*層を持つトップセル、その下に $\mu c-Si:H$ 薄膜の*i*層を有するミドルセル、さらにその下に $\mu c-Si:H$ 薄膜の*i*層を有するボトムセルからなるスタックセル（トリプルセル）を作製し、 $a-Si:H$ 薄膜の*i*層の膜厚を薄くし、光劣化を抑制する実験を試みた。

【0017】

スタックセルにおける電流バランスの調整には、各コンポーネントセルの*i*層のバンドギャップを調整し、各コンポーネントセルの光の波長に対する分光感度曲線の重なり合いをできるだけ少なくすることが望ましい。そのためにはバンドギャップの異なる*i*層を、バンドギャップの大きさ順に積層することが望ましく、大きなものは光入射側に、小さなものは裏面側に配置することが必要である。さらに各コンポーネントセルの*i*層の膜厚を調整して、電流バランスを揃えることが必要である。揃えるべき電流値としてはシングルセルの状態が一番大きい J_{sc} の値をスタック数（ $p-i-n$ 接合数）で割った値である。

【0018】

上述したダブルセルの場合には直列化されるトップセルとボトムセルには大きな開放電圧の隔たりがあるため、有効に太陽光を電気に変換することができる。そのため電流バランス調整は膜厚調整のみでよい。

【0019】

[問題点]

本発明者は $\mu c-Si:H$ 薄膜の*i*層を2つ持つ上記のトリプルセルにおいて、各コンポーネントセルの電流バランスを調整する際、 $\mu c-Si:H$ 薄膜の*i*層を用いたセルのバンドギャップを変化させる実験を試みた。その結果、 $\mu c-$

Si:H 薄膜の i 層を有するセルの開放電圧は 0.40 (eV) から 0.62 (eV) まで変化させることができた。しかし、開放電圧が 0.40 (eV) から 0.47 (eV) までのセルでは開放電圧が低いわりに、短絡電流が低く、使用に耐えるものではなかった。さらに 0.55 (eV) から 0.62 (eV) までのセルでは光劣化が大きく使用に耐える物ではなかった。つまり、上記トリプルセルのミドルセル、ボトムセルで使用可能な開放電圧の範囲は 0.48 (eV) から 0.54 (eV) までの狭い範囲に限られ、バンドギャップ調整法には限界があった。そして電流バランスの調整は主に膜厚調整に頼らざるを得なかった。

【0020】

電流バランスの調整を膜厚のみに限定すると、トリプルセルとして大きな開放電圧が得られない他に、各コンポーネントセルの分光感度スペクトルに波長選択性がなくなってしまう、光電変換が有効に実施できないという問題があった。さらに膜厚の管理が難しく、ミドルセルの膜厚が変動するとボトムセルでの発生電流が変動したり、ボトムセルの膜厚が変動するとミドルセルの発生電流が変動し、結局、電流バランスがずれ、変換効率が減少してしまうという問題点があった。

【0021】

また、特許文献 4 に記載の $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層を有するトリプルセルにおいても、同様な問題があった。

【0022】

本発明の目的は、 $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層を有するスタックセル（特にトリプルセル）の電流バランスを調整する方法において、新しい調整方法を提供し、上記問題点を解決することである。またこの調整方法により電流バランスを調整された光起電力素子を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明者は $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層を有するシングルセルにおいて、i 層中のリン (P) の含有量を調整することで、特定波長の分光感度を制御できる現象を見出し、この現象をスタックセル（特にトリプルセル）の電流バランス調整法

に応用し、鋭意検討した結果、本発明の完成に至ったものである。

【0024】

即ち、上記課題を解決する本発明の電流バランス調整方法は、

非単結晶シリコンからなる第1のn層、微結晶シリコンからなる第1のi層、非単結晶シリコンからなる第1のp層、非単結晶シリコンからなる第2のn層、微結晶シリコンからなる第2のi層、非単結晶シリコンからなる第2のp層を順次積層した構造を含む積層型光起電力素子の電流バランス調整法において、第1のi層、第2のi層に分光感度調整原子を含有させ、その含有量を調整することによって電流バランスを調整することを特徴とするものである。

また、前記分光感度調整原子がリン(P)であることを特徴とするものである。

【0025】

また、上記課題を解決する本発明の光起電力素子は、

支持体上に金属層、下部透明導電層、非単結晶シリコンからなる第1のn層、微結晶シリコンからなる第1のi層、非単結晶シリコンからなる第1のp層、非単結晶シリコンからなる第2のn層、微結晶シリコンからなる第2のi層、非単結晶シリコンからなる第2のp層を順次積層した構造を含む積層型光起電力素子において、第1のi層、第2のi層はリン(P)を含有し、第1のi層中のシリコンに対するリンの含有比率をR1、第2のi層中のシリコンに対するリンの含有比率をR2としたとき、

$$R2 < R1$$

であることを特徴とするものである。

また、前記第2のp層に接して、非単結晶シリコンからなる第3のn層、非晶質シリコンからなる第3のi層、非単結晶シリコンからなる第3のp層、ITOからなる上部透明導電層を順次積層したことを特徴とするものである。

さらに、前記含有比率R1、R2の関係が、

$$0.1 \text{ ppm} < R2 < R1 < 4 \text{ ppm}$$

であることを特徴とするものである。

【0026】

本発明の電流バランス調整方法では、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層中に分光感度調整原子を混入させることによって、ある特定波長の分光感度を調整し、スタックセルの電流バランスを調整するものである。メカニズムの詳細は後に記述する。そして特に、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層に含有されるリン(P)の含有量を調整することによって、該i層のバンドギャップを変化させることなく、波長550 nmから800 nmの光の感度を増減することができるものである。その調整幅は含有量として約0.1 ppmから約4 ppmの間で変化させるので層形成時の不安定性が変換効率の低下、もしくは歩留まりの低下を招くことはない。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態例を図面を用いて詳細に説明する。

【0028】

図1は本発明の積層型光起電力素子の一構成例を示す断面模式図である。この積層型光起電力素子101は、支持体102上に金属層103、下部透明導電層104、非単結晶シリコンからなる第1のn層105、微結晶シリコンからなる第1のi層106、非単結晶シリコンからなる第1のp層108、非単結晶シリコンからなる第2のn層109、微結晶シリコンからなる第2のi層110、非単結晶シリコンからなる第2のp層112を積層した構造を含み、さらにこの第2のp層112に接して、非単結晶シリコンからなる第3のn層113、非晶質シリコンからなる第3のi層114、非単結晶シリコンからなる第3のp層115、上部透明導電層116が順次積層されている。

【0029】

支持体102にはステンレスなどの金属板またはガラス板などが用いられる。この支持体102上に蒸着法、スパッタリング法、電析法などで金属層103を積層する。金属層103は異種金属の積層構造であってもよいが、いずれの場合においても支持体102と反対側の面はAg、Al、Cuなどの反射率の高い金属からなることが望ましい。金属層103上にZnO、SnO₂、In₂O₃、ITOなどからなる下部透明導電層104をスパッタリング法、CVD法、電析法などで積層する。金属層表面および下部透明導電層表面は光閉じ込め効果をあげ

るため、テクスチャー形状をなし、サブミクロンオーダーの微小領域で表面の傾斜角度が20度以上、40度以下であることが望ましい。

【0030】

上記の支持体102上に、金属層103、下部透明導電層104を積層したものを基板121と呼ぶ。そして、該基板121上にCVD法でa-Si:H:P薄膜からなる第1のn層105、リン(P)を含有する μ c-Si:H薄膜からなる第1のi層106、a-Si:H薄膜からなる第1のp i層107、a-Si:H:Bまたは μ c-Si:H:Bからなる第1のp層108を形成する。これら4層を積層した構造をボトムセル122と呼ぶ。

【0031】

ボトムセル122上に同じくCVD法でa-Si:H:P薄膜からなる第2のn層109、リン(P)を含有する μ c-Si:H薄膜からなる第2のi層110、a-Si:H薄膜からなる第2のp i層111、a-Si:H:Bまたは μ c-Si:H:Bからなる第2のp層112を形成する。これら4層を積層した構造をミドルセル123と呼ぶ。

【0032】

ミドルセル123上に同じくCVD法で、a-Si:H:P薄膜からなる第3のn層113、a-Si:H薄膜からなる第3のi層114、a-Si:H:Bまたは μ c-Si:H:Bからなる第3のp層115を形成する。これら3層を積層した構造をトップセル124と呼ぶ。

【0033】

本発明において、第1のp i層107、第2のp i層111は必ずしも必要ではないが、これらの層を設けることによりp i界面特性が向上し、Voc、FFをさらに改善することができるため、好ましいものである。

【0034】

上記のボトムセル122、ミドルセル123、トップセル124を構成する各層は水素を含有し、ダングリングボンドなどの欠陥準位はほとんど補償されている良質な薄膜である。

【0035】

またトップセル124上にスパッタリング法、または抵抗加熱法を用いて、ZnO、SnO₂、In₂O₃、ITOなどからなる上部透明導電層116を形成する。上部透明導電層の材料としてはITOが特に望ましく、膜厚を70nm程度として520nm付近の波長で反射が最小となるようにすることが望ましい。

【0036】

さらに上部透明導電層116の上に楕型の集電電極117を積層する。該集電電極は、Cuワイヤー118の周囲にAgクラッド層119、カーボンクラッド層120を塗布したものを上部透明導電層に融着して設けるのが望ましい。

【0037】

上記の金属層103、下部透明導電層104、ボトムセル122、ミドルセル123、トップセル124、上部透明導電層116はロール・ツー・ロール方式により形成し、生産性を向上させることが望ましい。なおi層と表記された層は必ずしもイントリンジックな導電性である必要がなく、弱いp型または弱いn型の導電性であってもよい。

【0038】

本発明者は、 $\mu c-Si:H$ 薄膜のi層を有するシングルセルにおいて、i層中のリン(P)の含有量を調整することで、特定波長の分光感度を制御できる現象を見出し、この現象をトリプルセルの電流バランス調整法に応用したものであり、先ずかかる現象を説明する。

【0039】

図2は $\mu c-Si:H$ 薄膜のi層を有するシングルセル125からなる光起電力素子201の断面模式図である。シングルセル125は、 $\mu c-Si:H$ 薄膜のi層203を有する一つのpin接合からなり、それぞれの層の材質および形成方法は図1と同様であり、p層205上に上部透明導電層116を積層する構成となっている。

【0040】

図3乃至図6は、図2に示したシングルセルにおいてi層203をCVD法で形成する際、真空チャンバーの中にSiH₄ガス、SiF₄ガス、H₂ガスと同時にPH₃ガスを導入しPH₃ガス量をコントロールしてi層中のリン(P)の含有

量とセルの諸特性との相関を示したものである。i 層中の P 濃度と V_{oc} (図 3 参照)、i 層中の P 濃度と FF (図 4 参照) とはほぼ同様な傾向を示し、P 濃度が少ないほうから 1 ppm までは単調に増加し、1 ppm を超えたところから増加率が減少して飽和するような傾向を示している。また i 層中の P 濃度と J_{sc} との関係は P 濃度の増加とともにほぼ単調に減少している (図 5 参照)。また i 層中の P 濃度と変換効率との関係は P 濃度が少ないほうから 2 ppm まで単調に増加し、2 ppm を超えたところからゆっくりと単調に減少していくことが分かった (図 6 参照)。これらの図から分かるように、 $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層を有するシングルセルでは i 層中の P 濃度が 2 ppm 付近で最大の変換効率となる。

【0041】

本発明の積層型光起電力素子のボトムセル及びミドルセルには $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層中にリン (P) が含有されているので、FF が高く、従ってそれを用いたトリプルセルの FF も非常に高いものである。特にボトムセルにおいてはリン (P) を多く含有することで V_{oc} 、FF は非常に高いものである。図 5 によれば、リン (P) を多く含有するほど J_{sc} は低いものであるが、波長 800 nm 以上の光における分光感度は図 8 に示すようにボトムセルの分光感度としては十分なものである。さらにミドルセルにおいてはリン (P) を少なく含有しているために図 7 に示すようにミドルセルの分光感度として十分なものとなる。

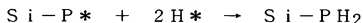
【0042】

通常、バンドギャップを変えることのできない薄膜を i 層として用いる場合、最大効率を得られる条件で膜厚を調整してボトムセル、ミドルセルの電流バランスを調整する方法がとられる。しかし本発明によればミドルセルとして必要とされる分光感度を $\mu c-Si:H$ 薄膜の i 層中の P の含有量で制御することができるのである。

【0043】

通常、光起電力素子に使用される良質の $\mu c-Si:H$ 薄膜にはアモルファス領域が多く存在し、リン (P) はアモルファス領域または結晶粒界へ偏析するものと考えられる。アモルファス領域がほとんどない $\mu c-Si:H$ 薄膜の結晶粒

界にはシリコンの未結合手（ダングリングボンド）が多く存在する。しかしアモルファス領域が多い $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜では結晶と結晶の間がアモルファス領域で包まれているため上記のダングリングボンドは非常に少ない状態となる。この状態が本発明の光起電力素子の $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜からなるi層のベースである。しかし、上記の状態においてもダングリングボンドや構造歪に起因する局在準位は完全には除去されていない。このような状態の $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜に微量のリン（P）を混入させると、結晶中のリン（P）は形成途中に結晶粒界へと移動し、アモルファス領域にある水素原子と結合し、ダングリングボンドを不活性化すると考えられる。



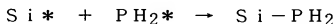
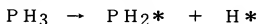
$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜はCVD法（気相化学反応）で形成するが、この反応は膜の最表面で起こっているのではなく、薄膜形成中に起こっている固相反応である。

【0044】

ただしアモルファス領域中に混入した微量のリン（P）原子は形成途中で移動することはないので、アモルファス領域はわずかにn型になるため、空乏化を阻止するように働くと考えられる。そのためアモルファスシリコンの吸収領域のみで吸収が起り、波長550nmから800nmまでの光の感度が減少し、リン（P）の含有量の増加とともに短絡電流が減少するものと考えられる。良質な $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のダングリングボンドの密度がおおよそ 1×10^{15} から 1×10^{16} ($1/\text{cm}^3$) 程度であることと、混入すべきリン（P）の量が 1×10^{16} ($1/\text{cm}^3$) オーダーであることから以上のメカニズムは示唆される。

【0045】

リン（P）を $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜へ導入する際、原料ガスとして PH_3 ガスを使用する場合、 PH_2^* がプラズマ中で励起され、



のような反応が膜形成の最表面で起こっていると考えられる。

【0046】

ところで、多量にリン(P)を混入させると結晶粒界でのダングリングボンド補償に与らないリン(P)原子が結晶中に溢れ、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜のi層中の結晶はn型となりi層の空乏化を抑制するようになる。また多量のリン(P)はアモルファス領域中のn型化を促進し、同様に空乏化を抑制する。そのためJscはリン(P)濃度の増加とともに減少するものと考えられる。

【0047】

以上のように本発明の積層型光起電力素子ではボトムセル、ミドルセルのi層中において、シリコンの含有量に対するリン(P)の含有量をそれぞれR1、R2と表記したとき、

$$0.1 \text{ ppm} < R2 < R1 < 4 \text{ ppm}$$

であることが望ましい。

【0048】

すなわち、ミドルセルのi層にはリン(P)が少なく含有されているので、i層の膜厚が薄い状態でも波長550nmから800nmの分光感度特性を改善することができる。また、ミドルセルのi層が薄いのでボトムセルに到達する光の量を大きくすることができ、ボトムセルの分光感度特性を改善することができる。

【0049】

さらに、ボトムセルのi層はリン(P)が多く含有されているので、高い開放電圧、高いFFを達成することができ、ボトムセルとして要求される波長800nmから1100nmの分光感度特性はリンが少なく含有されているものと同様、高いものである。

【0050】

またミドルセルのi層にはアモルファス領域が多く含有されていないので、光劣化を起こすことはない。またさらに、微妙な電流バランスの調整方法として膜厚制御を用いていないのでミドルセルのi層、ボトムセルのi層形成時の予測不可能な膜厚変動に対しても、変換効率の変動を起こすことはない。

【0051】

【実施例】

以下、実施例をもとにさらに詳細に説明する。

【0052】

(実施例1)

本実施例は、図1の光起電力素子を作製した例である。まず最初に、図9、図10に示す装置を用いて本発明の光起電力素子の基板を作製した。

【0053】

図9の装置301はロール・ツー・ロール方式の薄膜形成装置で、帯状支持体302上に異なる薄膜を異なる空間で同時に連続的に形成することができる。303, 304, 305はDCスパッタリング法によって薄膜を形成するための真空チャンバーで、ターゲット材質を変えることで形成する薄膜を変えることができる。真空チャンバー303にはTiのターゲット、304にはAgのターゲット、305にはZnOのターゲットを用い、支持体上にTiの層、Agの層、ZnOの層を順次形成することができる。

【0054】

各真空チャンバー内部には帯状支持体302を裏面から加熱するヒーター310があり、帯状支持体302を挟んでその反対側にターゲット311とターゲットに接続された電極312がある。各電極312にはDC電源313が接続されている。さらに各真空チャンバーにはガス供給管314が接続されており、不図示のガス供給装置から原料ガスを真空チャンバー内部に導入することができる。さらに各真空チャンバーには排気管315が接続されており、不図示の真空ポンプにより、内部を真空に引くことができる。

【0055】

帯状支持体302をロール状に巻きつけた円筒管306と円筒管309を回転させることによって帯状支持体を左から右に移動し、異なる空間で異なる種類の薄膜を同時に形成することができる。

【0056】

以下に上記装置の使用手順を説明する。

まず、帯状支持体302を円筒管306の周囲にロール状に巻き、真空チャン

バー307の内部にセットする。带状支持体302の端部を引き出し、各真空通路317、真空チャンバー303、304、305を通して真空チャンバー308内部の円筒管309の周囲にロール状に巻く。各真空チャンバーと各真空通路を各排気管に接続された真空ポンプで所定の圧力まで真空排気する。さらにヒーター310を用いて带状支持体302を所定の温度にする。

【0057】

次に、ガス供給管からArガスを50sccm導入し、圧力を3Paに設定した後、各真空チャンバーの電極に電圧を印加し、プラズマ316を生起する。この時、Tiの層、Agの層、ZnOの層の厚さはそれぞれ50nm、800nm、200nmとなるようにDCパワー、支持体移動速度を調整する。Tiの層、Agの層の積層を金属層103とする。有効長100mの金属層、ZnO層を支持体上に形成したところで、図9の装置による薄膜形成を終了した。

【0058】

図10の装置401は、図9のスパッタ装置301で形成したZnO層上にロール・ツー・ロール方式の電析法でZnO層を形成するための装置である。この装置401は、ZnO層を電析法で形成する電析槽403と水洗槽404とエアナイフ407とヒーター410を有している。電析槽403は電析浴416で満たされ、図9のスパッタ装置で形成したZnO層が形成された支持体402と対向するように亜鉛の電極414が配置され、電極414にはDC電源413が接続されている。形成されるZnO層の膜厚は支持体402の移動速度と電極414に流れる電流密度で制御できる。水洗槽404は純水417で満たされ、純水供給装置415に接続されている。

【0059】

以下に図10の電析装置401によるZnO膜の形成手順を説明する。

まず、図9のスパッタ装置によりZnO層が形成された支持体402を円筒管406にロール状に巻きつけ、端部を引きだし、電析浴416、純水417、エアナイフ407、ヒーター410を通し、円筒管409に巻きつける。円筒管406と円筒管409を回転させることによって带状支持体402を左から右に移動して、異なる空間で異なる処理を同時に実施することができる。電析浴41

6として0.2mol/Lの硝酸亜鉛、デキストリン0.1g/Lの水溶液を温度80℃に浴ヒーター411で制御する。さらに電極414に流れる電流が8.0mA/cm²になるように電源413を調整する。純水槽404ではZnO膜表面、支持体裏面に付着した電析浴の水滴を洗い流す。さらに純水の水滴をエアーナイフ407とヒーター410で蒸発させる。ヒーター410による支持体402の温度は約120℃である。そして、円筒管409で支持体402を巻き取りながら、ZnO層を連続的に形成していった。有効長100mの基板を作製したところで、図10の電析装置によるZnO層の形成を終了した。

【0060】

上記の手順により膜厚2.6μmのZnO層を形成した。この基板には図9のスバツタ装置により予め0.4μmのZnO層を形成していたので、ZnO層からなる下部透明導電層104の膜厚は3.0μmである。

【0061】

以上が基板121の作製手順である。作製された基板121の光反射特性を調べたところ、正反射90%、拡散反射80%、ヘイズ率89%の良質なテクスチャー基板であることが分かった。

【0062】

図11の装置501は、図9、図10の装置で形成した基板121上にロール・ツー・ロール方式のCVD法でボトムセル122、ミドルセル123、トップセル124を形成するための装置である。この装置501は、真空チャンバー502、503、504、505、506、507、508、509と各真空チャンバーを連結する真空通路510からなる。

【0063】

真空チャンバー508は円筒管511にロール状に巻きつけ基板を各真空チャンバーに送りだすための真空チャンバー、真空チャンバー509はボトムセル、ミドルセルを形成した基板を円筒管512にロール状に巻きつけるための真空チャンバーである。

【0064】

真空チャンバー502は第1のn層、第2のn層を形成するための真空チャン

バー、真空チャンバー 503、504、505 は第 1 の i 層、第 2 の i 層を形成するための真空チャンバー、真空チャンバー 506 は第 1 の p i 層を形成するための真空チャンバー、真空チャンバー 507 は第 1 の p 層、第 2 の p 層を形成するための真空チャンバーである。各真空チャンバーには原料ガス供給管 517 と排気管 518 が接続され、各真空通路には通路ガス供給管 519 が接続されている。通路ガス供給管 519 に通路ガスを所定量流すことにより、各真空チャンバー間で原料ガスの相互拡散を抑制することができる。原料ガス供給管 517 には不図示の原料ガス供給装置が接続されており、真空チャンバー 502、503、504、505、506、507 には内部に基板を裏面から加熱するヒーター 513 と、高周波プラズマ 515 を生起するための電極 514 が設置されている。各電極 514 には高周波電源 522、523、524、525、526、527 が接続されている。この装置 501 も基板を移動しながら、異なる空間で異なる種類の薄膜を同時に形成することができる。

【0065】

以下に図 11 の装置 501 を用いたボトムセル 122 の作製手順を説明する。

まず、円筒管 511 に基板 121 をロール状に巻いたものからその端部を引き出し、各真空通路と各真空チャンバーを順次通し、円筒管 512 に巻きつける。次に、各真空チャンバーに接続された真空ポンプで各真空チャンバーと各真空通路を所定の圧力まで真空排気する。さらにヒーター 513 を用いて基板 121 を所定の温度になるようにし、円筒管 511、512 を回転させ、基板 121 の搬送を開始する。各通路ガス供給管には H₂ガスを 2 s l m 程度流し、各真空チャンバーの原料ガス供給管から所定の原料ガスを真空チャンバー内に導入する。そして、各真空チャンバー内部の圧力を所定の圧力になるように不図示のコンダクタンスバルブを調整する。さらに各真空チャンバー内部の電極 514 に所定の高周波電力を印加し、高周波プラズマを生起する。有効長 100 m のボトムセル 122 を基板 121 上に作製したところで薄膜形成を終了する。ボトムセル 122 の各層の形成条件を表 1 に示す。

【0066】

次に、図 11 に示した装置を用いて同様な手順でミドルセル 123 を作製した

。ミドルセル 123 の各層の形成条件を表 1 に示す。

【0067】

次に、図 11 に示した装置を用いて同様な手順でトップセル 124 を作製した。
。トップセル 124 の各層の形成条件を表 1 に示す。

【0068】

次に、図 9 に示した装置を用い、Ti のターゲットを SnO₂:3wt% の ITO ターゲットに交換し、同様な手順で膜厚 70 nm の ITO からなる上部透明導電層 116 を形成した。

【0069】

次に、帯状支持体に作製された 100 m 分の光起電力素子を 25 cm 幅に切断し、400 枚の光起電力素子を切り出した。

【0070】

【表 1】

層の名称	材質	膜厚 (nm)	ガス流量(secm)					圧力 (Pa)	周波数 (MHz)	電力 (W)	温度 (°C)
			SiH ₄	H ₂	PH ₃	BF ₃	SiF ₄				
第 1 の n 層	A	100	10	1000	0.4			600	13.56	200	250
第 1 の i 層	M	3400	150	3500	0.00024		500	600	60	2000	150
第 1 の pi 層	A	100	25	2500				600	13.56	200	150
第 1 の p 層	M	50	15	15000		4.5		600	13.56	1600	150
第 2 の n 層	A	100	7.5	500	0.9			600	13.56	200	200
第 2 の i 層	M	1900	150	3300	0.00009		500	600	60	2000	150
第 2 の pi 層	A	100	50	3000				600	13.56	200	150
第 2 の p 層	M	50	25	15000		7.8		600	13.56	2000	150
第 3 の n 層	A	50	20	1000	0.08			286	13.56	100	200
第 3 の i 層	A	200	500	6000				286	60	400	240
第 3 の p 層	M	50	20	5000		0.1		286	13.56	3000	150

【0071】

表中、材質 A はアモルファス、材質 M は微結晶である。

【0072】

次に光起電力素子のシャントパッシベーション処理を行った。具体的には、濃度 1% の硫酸水溶液に pH 調整剤として少量の水酸化カリウムを溶かし、pH を 1.7 に調整した。この水溶液の中に 25 cm 幅にカットされた光起電力素子を浸漬し、上部透明導電層 116 と対向するように電極を配置し、この電極をプラスとして最大電圧が 3 V、最小電圧が 0 V、周期 1 秒の正弦波電圧を 3 サイクル

印加し、短絡部近辺の上部透明導電層を除去した。この処理を施した光起電力素子の200ルクスでの低照度 V_{oc} はすべて1.0 (V) 以上あり、短絡している光起電力素子はなかった。

【0073】

次に、CuのワイヤーにAgクラッド層とカーボンクラッド層を塗ったワイヤーグリッドを5mm間隔に配置し、上部透明導電層116に融着した。さらにワイヤーグリッド端部をAgのコーティングを施したCuタブで接続し、集電電極117を作製した。

【0074】

以上の工程により図1の光起電力素子(トリプルセル)101を作製することができる。図12は完成した光起電力素子を光入射側から見た図である。

【0075】

光起電力素子の特性は $AM1.5$ 、 $100mW/cm^2$ に調整されたソーラーシミュレーターで測定した。400枚の光起電力素子の測定結果の平均を表2に示す。第1の*i*層、第2の*i*層中のリン(P)の含有量をSIMSを用いて調べたところ、シリコンに対して、それぞれ1.6ppm、0.6ppmであることが分かった。

【0076】

(比較例1)

ミドルセルの*i*層に含有されるリン(P)の濃度をボトムセルと同じにし、ミドルセルの*i*層の膜厚を厚くして電流バランスを調整した以外は、実施例1と同様にトリプルセルを作製し、その特性をソーラーシミュレーターで測定した。400枚の光起電力素子の測定結果の平均を表2に示す。

【0077】

【表2】

	変換効率(%)	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF
実施例1	13.4	1.90	10.1	0.696
比較例1	12.6	1.91	9.51	0.694

【0078】

表 2 に示すように本発明による光起電力素子（実施例 1）は、従来の光起電力素子（比較例 1）よりも高い変換効率を有することが分かった。

【0079】

また、比較例 1 で作製した 400 枚分の J_{sc} のばらつきは、実施例 1 で作製した 400 枚分の J_{sc} のばらつきよりも大きく、実施例 1 の歩留まりは 97% であるのに対し、比較例 1 の歩留まりは 90% と低かった。比較例 1 の J_{sc} のばらつきの原因は放電不安定性に起因する膜厚のばらつきであることが分かった。これにより、本発明の光起電力素子は変換効率のばらつきがほとんどなく、高い歩留まりを有しており、従来の電流バランス調整法よりも優れていることが分かった。

【0080】

（実施例 2）

下部透明導電層 104 として電析法による ZnO 層の形成を行わず、スパッタリング法による ZnO 層の膜厚を $2.8 \mu\text{m}$ とした基板を用いた以外は、実施例 1 と同様な光起電力素子を形成した。その結果、実施例 1 と同様に良好な特性と歩留まりであることが分かった。

【0081】

（実施例 3）

実施例 1 のボトムセルの i 層形成時に真空チャンバー 503 に PH_3 ガスを 0.01 sccm 流す以外は、実施例 1 と同様な光起電力素子を作製した。その結果、実施例 1 と同様に良好な特性と歩留まりであることが分かった。

【0082】

【発明の効果】

本発明の積層型光起電力素子およびその電流バランス調整方法によれば、高い変換効率を有する光起電力素子を高い歩留まりで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の積層型光起電力素子の一構成例を示す模式的断面図である。

【図 2】

$\mu c-Si$:H薄膜のi層を有する光起電力素子（シングルセル）の模式的断面図である。

【図3】

図2の光起電力素子のi層中のリン含有量と特性（ V_{oc} ）との関係を示す図である。

【図4】

図2の光起電力素子のi層中のリン含有量と特性（ FF ）との関係を示す図である。

【図5】

図2の光起電力素子のi層中のリン含有量と特性（ J_{sc} ）との関係を示す図である。

【図6】

図2の光起電力素子のi層中のリン含有量と特性（変換効率）との関係を示す図である。

【図7】

図2の光非電力素子のi層中のリン含有量と分光感度特性との関係を示す図である。

【図8】

図2の光非電力素子のi層中のリン含有量と分光感度特性との関係を示す図である。

【図9】

光起電力素子の基板を製造するロール・ツー・ロール方式のスパッタリング装置の模式図である。

【図10】

光起電力素子の基板を製造するロール・ツー・ロール方式の電析装置の模式図である。

【図11】

基板上にロール・ツー・ロール方式のCVD法でボトムセル、ミドルセル、トップセルを形成するための装置の模式図である。

【図 12】

光起電力素子の光入射側から見た図である。

【符号の説明】

- 101 光起電力素子
- 102 支持体
- 103 金属層
- 104 下部透明導電層
- 105 第1のn層
- 106 第1のi層
- 107 第1のpi層
- 108 第1のp層
- 109 第2のn層
- 110 第2のi層
- 111 第2のpi層
- 112 第2のp層
- 113 第3のn層
- 114 第3のi層
- 115 第3のp層
- 116 上部透明導電層
- 117 集電電極
- 118 銅ワイヤー
- 119 銀クラッド層
- 120 カーボンクラッド層
- 121 基板
- 122 ボトムセル
- 123 ミドルセル
- 124 トップセル
- 125 シングルセル
- 130 銅タブ

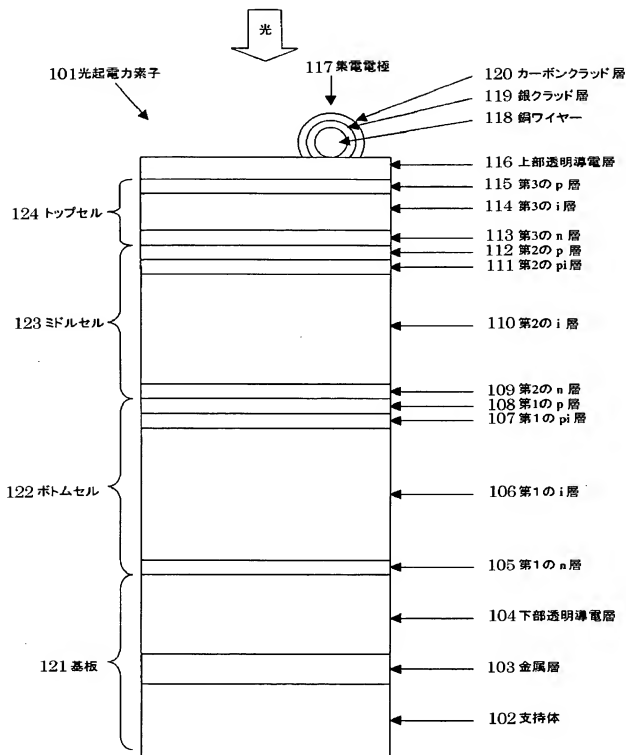
- 201 光起電力素子
- 202 n層
- 203 i層
- 204 pi層
- 205 p層、
- 301 スパッタリング装置
- 302 帯状支持体
- 303、304、305、307、308 真空チャンバー
- 306、309 円筒管
- 310 ヒーター
- 311 ターゲット
- 312 電極
- 313 電源
- 314 ガス供給管
- 315 排気管
- 316 プラズマ
- 317 真空通路
- 401 電析装置
- 402 帯状支持体
- 403 電析槽
- 404 純水槽
- 406、409 円筒管
- 407 エアーナイフ
- 410 ヒーター
- 411 浴ヒーター
- 413 電源
- 414 電極
- 415 純水供給装置
- 416 電析浴

417 純水
501 CVD装置
502～509 真空チャンバー
510 真空通路
511、512 円筒管
513 ヒーター
514 電極
515 プラズマ
517 ガス供給管
518 排気管
519 通路ガス供給管
522～527 高周波電源

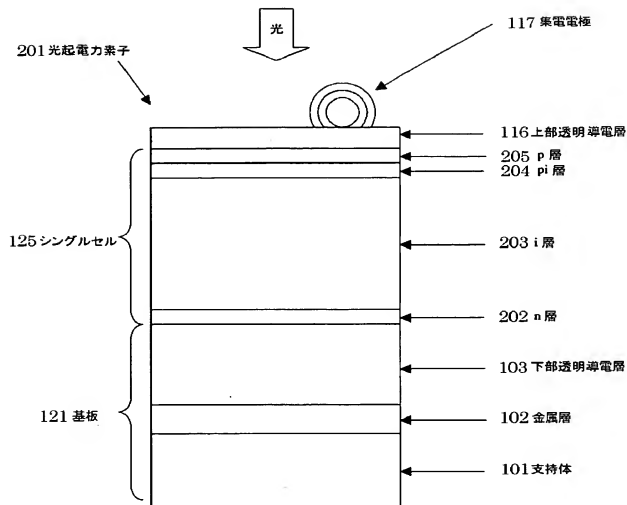
【書類名】

図面

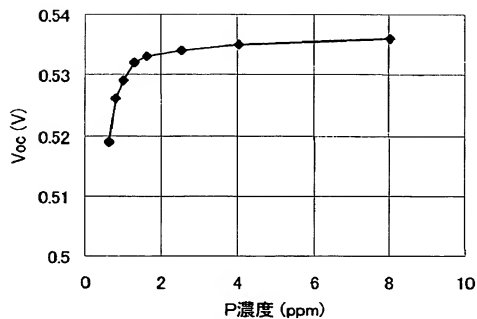
【図 1】



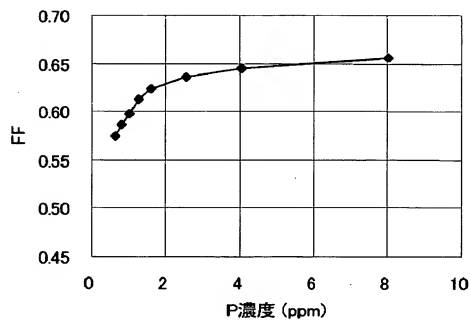
【図 2】



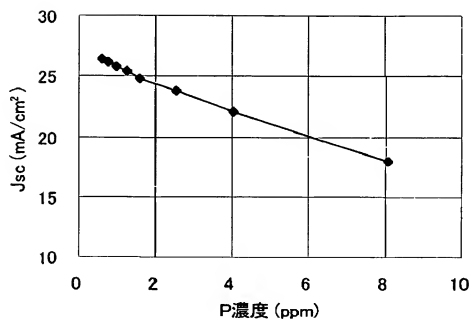
【図 3】



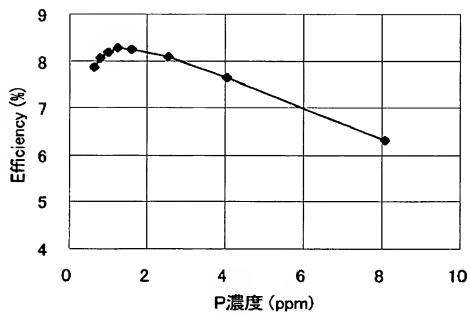
【図 4】



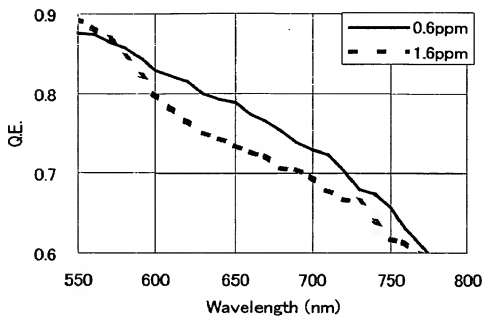
【図 5】



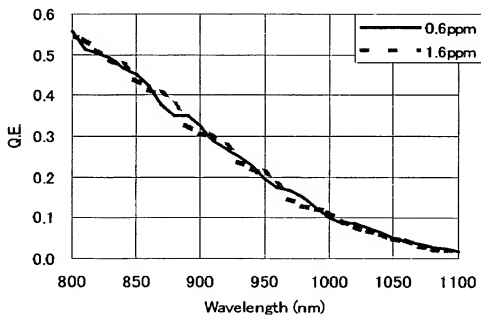
【図 6】



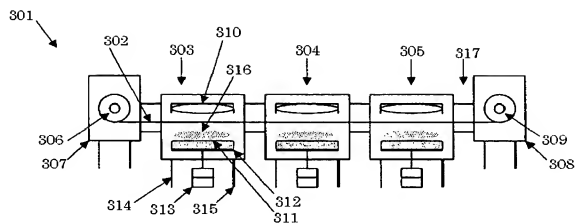
【図 7】



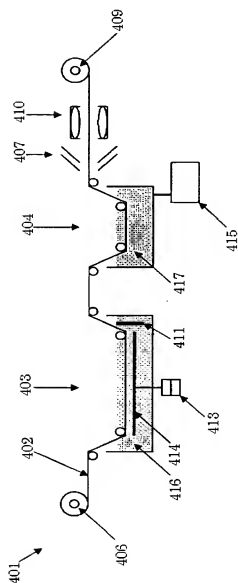
【図 8】



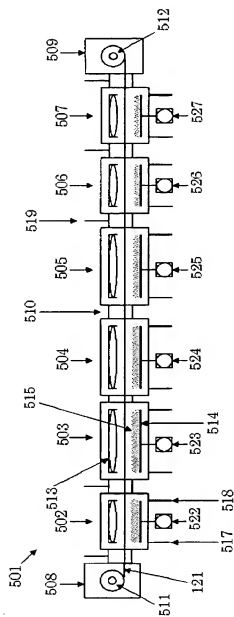
【図 9】



【図 10】



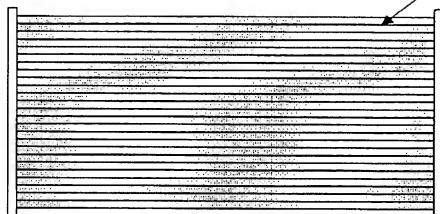
【図 11】



【図 12】

101 光起電力素子

117 集電電極



130 鋼タブ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い変換効率有する光起電力素子を高い歩留まりで製造できるようにする。

【解決手段】 支持体102上に金属層103、下部透明導電層104、非単結晶シリコンからなる第1のn層105、微結晶シリコンからなる第1のi層106、非単結晶シリコンからなる第1のp層108、非単結晶シリコンからなる第2のn層109、微結晶シリコンからなる第2のi層110、非単結晶シリコンからなる第2のp層112を順次積層した構造を含む積層型光起電力素子において、第1のi層106、第2のi層110にリン(P)を含有せしめ、第1のi層106中のシリコンに対するリンの含有比率をR1、第2のi層110中のシリコンに対するリンの含有比率をR2としたとき、 $R2 < R1$ 、となるように調整した。

【選択図】 図1

特願 2003-085879

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月30日

新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社